

PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Februar 2001 (01.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/07492 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>2</sup>: C08F 10/00, 220/18, 220/02, 4/70, C07F 15/00, 15/02, 15/04, 15/06

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06560

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmelddatum:  
11. Juli 2000 (11.07.2000)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): QUEISSER, Joachim [DE/DE]; Mollstrasse 13, D-68165 Mannheim (DE). GEPRÄGS, Michael [DE/DE]; Bubensteig 6, D-67245 Lambsheim (DE). LUINSTRA, Gerrit [NL/DE]; Max-Stromeyer-Strasse 7, D-78467 Konstanz (DE). HUBER, Norbert [DE/DE]; Sonnenhalde 13, D-89584 Ehingen-Berg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

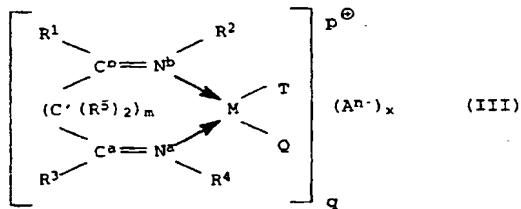
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 34 464.7 27. Juli 1999 (27.07.1999) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OLEFIN (CO)POLYMERISATION METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR (CO)POLYMERISATION VON OLEFINEN



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing (co)polymers that involves reacting non-polar olefin monomers and optionally  $\alpha$ -olefins having a functional group in the presence of one or more transition metal compounds of the general formula (III) and optionally in the presence of a cocatalyst. In the formula (III), the substituents and indices are as follows: R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> are hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl, alkylaryl with 1 to 10 carbon atoms in the alkyl portion and 6 to 14 carbon atoms in the aryl portion, Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> or R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> form together with C<sup>a</sup>, C<sup>b</sup> and optionally C' a five-, six- or seven-membered aliphatic or aromatic substituted or non-substituted carbon or hetero cycle; R<sup>2</sup> and R<sup>4</sup> are C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> heteroaryl or C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> aryl with halogeno, nitro, cyano, sulfonato or trihalogenomethyl substituents in both ortho-positions relative to N<sup>a</sup> and N<sup>b</sup>; R<sup>5</sup> is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> aryl or alkylaryl with 1 to 10 carbon atoms in the alkyl portion and 6 to 14 carbon atoms in the aryl portion; R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> aryl or alkylaryl with 1 to 10 carbon atoms in the alkyl portion and 6 to 14 carbon atoms in the aryl portion; m is 0 or 1; M is a metal from the group VIIIB in the classification table; T and Q are neutral or monoanionic monodentate ligands or T and Q form together a C<sub>2</sub> or C<sub>3</sub> alkyl unit with a methylketone, a linear C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkylester or a nitrile end group; A is a non-coordinating or hardly coordinating anion; x and p are 0, 1, 2 or 3; and q and n are 1, 2 or 3.

**WO 01/07492 A1**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren, bei dem man unpolare olefinische Monomere und gegebenenfalls  $\alpha$ -Olefine, die über eine funktionelle Gruppe verfügen, in Gegenwart einer oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der allgemeinen Formel (III), in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben: R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> oder R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> bilden gemeinsam mit C<sup>a</sup>, C<sup>b</sup> und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>-Heteroaryl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl mit Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalogenomethylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen zu N<sup>a</sup> und N<sup>b</sup>, R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, m 0 oder 1, M ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente, T, Q neutral oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine C<sub>2</sub>-

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Verfahren zur (Co)polymerisation von Olefinen

### Beschreibung

5

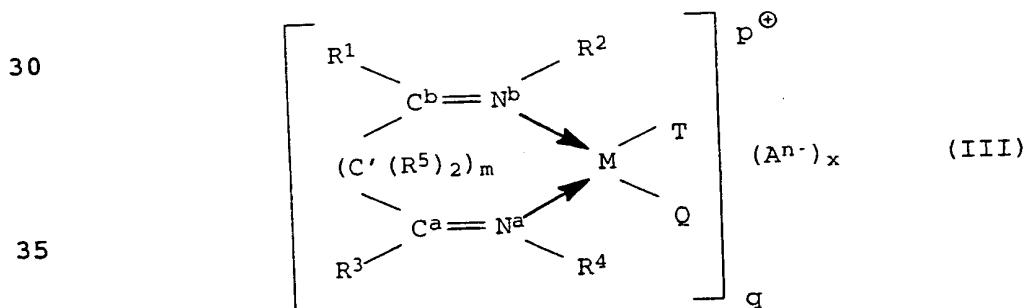
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur (Co)polymerisation von Olefinen mit Hilfe von Übergangsmetallverbindungen. Des weiteren betrifft die Erfindung diese Übergangsmetallverbindungen sowie ein Katalysatorsystem enthaltend die-  
10 selben. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren für die (Co)polymerisation von unpolaren Olefinen und gegebenenfalls von  $\alpha$ -Olefinen, die über eine funktionelle Gruppe verfügen.

15 Verfahren zur Olefinpolymerisation sind dem Fachmann bekannt. Besonderes Interesse haben bislang vor allem Übergangsmetallkomplexe auf der Basis von Metallen der Gruppe IVB des Periodensystems der Elemente, insbesondere in Form von Metallocen- und Halbsandwich-Komplexen gefunden (s.a. H.H. Brintzinger, D. Fisch, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143-1170). Diese Komplexverbindungen sind in der Regel sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und sind demzufolge häufig nur aufwendig herzustellen und zu handhaben. Für eine wirksame Reaktionsführung ist diesen Metallocenkomplexen auf der Basis der frühen Übergangsmetalle stets ein Cokatalysator in nicht geringer Menge zuzusetzen, was aufwendige Aufreinigungsschritte erforderlich machen und zu Produktverunreinigungen führen kann.  
20 Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415, konnten zeigen, daß auch Nickel- und Palladiumkomplexe für die Polymerisation von Ethen und Propen in Frage kommen, wenn als Chelatligand eine Bisiminverbindung mit sperrigen Arylsubstituenten am Iminstickstoff, insbesondere 2,6-Diisopropylphenyl, verwendet  
25 wird. Die sterisch anspruchsvollen Reste sollen das Metallzentrum abschirmen und auf diese Weise Kettenübertragungs- und/oder Eliminierungsreaktionen unterbinden, wodurch erst akzeptable Molekulargewichte erzielt würden. Des weiteren gelang es Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268, Ethen und z.B. Methylacrylat mit Hilfe der beschriebenen Übergangsmetallkomplexe zu copolymerisieren. Diese Copolymeren werden beispielsweise aufgrund ihrer elastomeren Eigenschaften als Zähmodifikatoren für technische Kunststoffe wie Polybutylenterephthalat oder Polyamid eingesetzt. Technisch werden diese Copolymeren jedoch zumeist noch auf  
30 radikalischen Wege hergestellt, was zu Polymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung und zu einem inhomogenen Einbau des die funktionelle Gruppe tragenden Olefins führt. Zwar können mit  
35

WO 01/07492

Hilfe der bei Brookhart (s.o.) beschriebenen Bisiminkomplexe Copolymeren mit relativ enger Molekulargewichtsverteilung erzielt werden. Es wäre jedoch wünschenswert, auf Katalysatorsysteme mit hoher bzw. höherer Aktivität zurückgreifen zu können, die zu-  
 5 gleich unter den jeweiligen Polymerisationsbedingungen hinreichend stabil sind und über eine lange Lebensdauer verfügen, so daß sie sich auch für den Einsatz in der großtechnischen Fertigung eignen.

- 10 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren für die Herstellung von (Co)polymeren aus olefinischen Monomeren ver-  
 fügbar zu machen, das sich durch hohe Aktivitäten auszeichnet,  
 keine oder nur geringe Zusätze an Cokatalysator erfordert und un-  
 problematisch auch großtechnisch eingesetzt werden kann. Des wei-  
 15 teren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Übergangs-  
 metallverbindung zu finden, die unempfindlich sowie einfach zu handhaben ist und insbesondere unter den Polymerisationsbedingun-  
 gen auch bei längeren Reaktionsdauern keine Einbußen bei der katalytischen Aktivität zeigt.  
 20 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren aus unpolaren olefinischen Monomeren (I) sowie ein Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren aus unpolaren olefinischen Monome-  
 ren (I) und  $\alpha$ -Olefinen (II), die über mindestens eine funktio-  
 25 nelle Gruppe verfügen, gefunden, bei denen das bzw. die Ausgangs-  
 monomere in Gegenwart einer Übergangsmetallverbindung der allge-  
 meinen Formel



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung  
 40 haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl,  
 45 C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> oder R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> bilden gemeinsam mit C<sup>a</sup>, C<sup>b</sup> und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder

siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

5            R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>      C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>-Heteroaryl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl mit Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalogenmethylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen zu N<sup>a</sup> und N<sup>b</sup>,

10          R<sup>5</sup>      Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

15          R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>      C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

20          m      0 oder 1, bevorzugt 0,

20          M      ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,

25          T, Q      neutrale oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, linearen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester- oder Nitrilendgruppe,

30          A      ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion und

30          x, p      0, 1, 2 oder 3

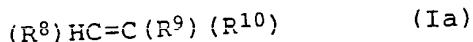
30          q, n      1, 2 oder 3

35          sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Cokatalysators koordinativ polymerisiert werden.

35          Des weiteren wurde die Übergangsmetallverbindung (III) sowie ein Katalysatorsystem enthaltend als wesentliche Bestandteile die Übergangsmetallverbindung (III) sowie als Cokatalysator eine starke neutrale Lewis-Säure, eine ionische Verbindung mit einem 40 Lewis-sauren Kation oder eine ionische Verbindung mit einer Brönsted-Säure als Kation gefunden. Außerdem wurde die Verwendung der Übergangsmetallverbindung (III) sowie des Katalysatorsystems enthaltend die Übergangsmetallverbindung (III) und einen Cokatalysator als wesentliche Bestandteile bei der Herstellung von 45 Olefin(co)polymeren gefunden.

WO 01/07492

Als unpolare olefinische Monomere (I) kommen Verbindungen der allgemeinen Formel (Ia)



5 in Frage, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl,  
10 worunter lineare wie auch verzweigte Alkylreste zu ver-  
stehen sind, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl,  
Ethyl, n-, i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl, C<sub>6</sub>- bis  
C<sub>16</sub>-Aryl, worunter auch mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppen wie  
Methyl, Ethyl oder i-Propyl ein-, zwei- oder mehrfach  
substituierte Arylreste wie Tolyl zu verstehen sind,  
15 bevorzugt C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl wie Phenyl oder Naphthyl,  
insbesondere Phenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10, bevorzugt  
1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6  
bis 10 C-Atomen im Arylteil, z.B. Benzyl, oder Si(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>  
mit

20 R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1  
bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 16 C-Atomen im  
Arylteil, wobei diese Reste die unter R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> ange-  
gebene bevorzugte bzw. spezielle Bedeutung annehmen  
25 können.

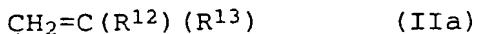
Die Reste R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> bzw. R<sup>10</sup> können des weiteren zusammen mit der  
C=C-Doppelbindung einen Carbocyclus bilden. Geeignete cyclische  
Olefine (I) sind z.B. Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen oder  
30 Norbornen sowie substituierte Norbornene. Bevorzugt sind unter  
diesen Cyclopenten und Norbornen.

Geeignete unpolare olefinische Monomere können über eine, zwei  
oder mehrere endständige oder interne Doppelbindungen verfügen.  
35 Vorzugsweise werden olefinisch ungesättigte Verbindungen mit  
einer endständigen Doppelbindung wie Ethen, Propen, 1-Buten,  
1-Penten, 1-Hexen oder 1-Octen eingesetzt. Besonders bevorzugt  
sind Ethen, Propen, 1-Buten und 1-Hexen, insbesondere Ethen. Dar-  
über hinaus stellen auch perfluorierte Olefine wie Tetrafluor-  
40 ethylen geeignete unpolare Ausgangsmonomere (I) dar. Selbstver-  
ständlich können auch beliebige Gemische an Ausgangsmonomeren (I)  
in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden  
45 als weitere Ausgangsmonomere α-Olefine (II), die über mindestens  
eine funktionelle Gruppe im Molekül verfügen, eingesetzt.

Geeignete funktionelle Gruppen stellen z.B. die Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureanhydrid-, Hydroxy-, Epoxy-, Siloxy-, Ether-, Keto-, Aldehyd-, Amino-, Nitril-, Oxazolin-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester- oder Halogenfunktionalitäten dar. Bevorzugte funktionelle Gruppen gehen u.a. zurück auf die Carbonsäureeinheit, auf Carbonsäureester-, Carbonssäureamid- oder -anhydridreste sowie auf die Ether- oder Ketogruppe.

10 Bevorzugt werden als Ausgangsmonomere (II) funktionalisierte olefinisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



15 eingesetzt, in der die Substituenten und Indizes die folgende allgemeine Bedeutung haben:

R<sup>12</sup> Wasserstoff, CN, CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl und 6 bis

20 14 C-Atomen im Arylteil, Pyrrolidonyl oder Carbazolyl,

R<sup>13</sup> CN, C(O)R<sup>14</sup>, C(O)OR<sup>14</sup>, C(O)N(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>), CH<sub>2</sub>Si(OR<sup>16</sup>)<sub>3</sub>, C(O)-O-C(O)R<sup>14</sup>, O-C<sub>1</sub>- bis -O-C<sub>10</sub>-Alkyl, O-C<sub>6</sub>- bis -O-C<sub>16</sub>-Aryl mit

25 R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, eine Epoxygruppe enthaltende C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine mit einer Epoxygruppe substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Arylgruppe oder Si(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub> und

30 R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil.

35 Funktionalisierte olefinisch ungesättigte Comonomere (II) verfügen über eine terminale Kohlenstoff/Kohlenstoff-Doppelbindung. Unter diesen Verbindungen sind (Meth)acrylsäure sowie die Ester- und Amidderivate der (Meth)acrylsäure, vorzugsweise der Acrylsäure, sowie Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen besonders geeignet. Bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-insbesondere die C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, also z.B. die Methyl-, Ethyl-, n-, i-Propyl-, n-, i-, t-Butyl-, Hexyl-, Dicyclopentadienyl- oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können. Weiterhin bevorzugt sind (Meth)acrylate mit einer

WO 01/07492

Epoxygruppe in der Estereinheit, beispielsweise Glycidyl(meth)acrylate, sowie mit einer Alkenylgruppe wie Ethylen oder Propylen als Estereinheit. Acrylate sind besonders bevorzugt. Exemplarisch seien als besonders geeignet Methyl-  
 5 acrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, Dicyclo-pentadienylacrylat, Glycidylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat sowie Acrylsäure genannt. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat und Glycidylacrylat. Ebenso können Methacryl- oder Acrylnitril eingesetzt werden. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen  
 10 an Comonomeren (II) eingesetzt werden. Die vorgenannten Monomere sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich.

Die Ausgangskonzentration der beschriebenen funktionalisierten Monomere (II) kann über einen weiten Bereich variiert werden und  
 15 beispielsweise ohne weiteres Werte im Bereich von 3 bis 6 mol/l annehmen.

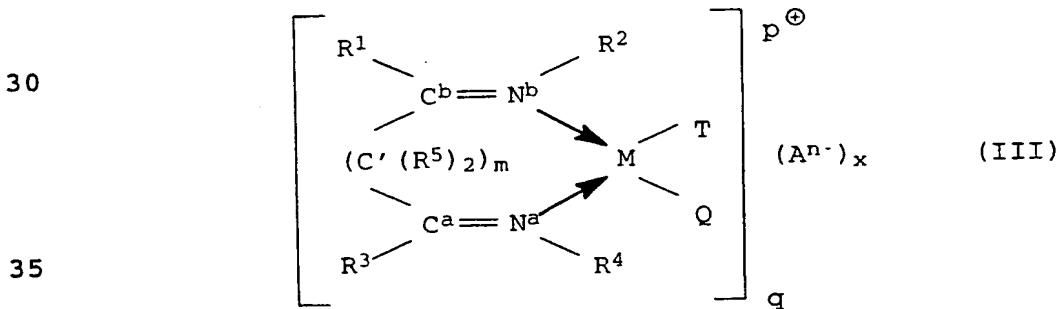
Soweit nicht an anderer Stelle ausdrücklich beschrieben, weisen die Reste C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl und Alkylaryl im Sinne der vorliegenden Erfindung als Substituenten die folgende allgemeine und bevorzugte Bedeutung auf. Unter C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylreste fallen zum Beispiel die Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl, n-, i- oder t-Butyl- sowie die Pentyl-, Hexyl- oder Heptylgruppe in geradkettiger und verzweigter Form.  
 20 Unter C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylreste fallen, abgesehen von Monomer (I), auch solche, die mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente der Gruppen IVA, VA, VIA oder VIIA des Periodensystems substituiert sind, also beispielsweise partiell oder perhalogenierte Alkylreste wie Trichlormethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluor-Alkylreste wie Trichlormethyl, Trifluorethyl oder Pentachlorethyl sowie eine oder  
 25 ethyl, Pentafluorethyl oder Pentachlorethyl oder mehrere Epoxygruppen tragende Alkylreste, beispielsweise Propen-oxy. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind unter den C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylresten regelmäßig die C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylreste bevorzugt.

30 Unter geeignete C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylreste fallen Carbo- wie auch Heterocyclen, also beispielsweise substituiertes und unsubstituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclo-octyl, Pyrrolyl, Pyrrolidonyl oder Piperidinyl. Unter den substituierten cycloaliphatischen Resten seien exemplarisch 1-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl und 2,3-Dimethylcyclopropyl genannt.  
 35

Unter geeignete C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Arylgruppen fallen ganz allgemein substituierte und unsubstituierte Arylreste. Unter den unsubstituierten Arylresten sind die C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Arylgruppen wie Phenyl und Naphthyl bevorzugt. Phenyl ist besonders bevorzugt. Bei den unsubstituierten wie auch den substituierten C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl-

gruppen weist die Angabe der Kohlenstoffatome (C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-) auf die Anzahl der Kohlenstoffatome hin, die das aromatische System bilden. Kohlenstoffatome aus möglichen Alkyl- und/oder Arylsubstituenten sind mit dieser Angabe noch nicht erfaßt. Die Angabe C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl soll somit beispielsweise auch substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Arylreste wie substituiertes Anthracenyl umfassen. Unter C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Arylreste fallen, abgesehen von Monomer (I), auch solche Reste, die mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente einfach, mehrfach oder persubstituiert sind. Geeignete funktionelle Gruppen sind C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, bevorzugt C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, Triorganosilyl wie Trimethyl-, Triethyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-diphenylsilyl sowie Amino, beispielsweise NH<sub>2</sub>, Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butylamino, Diphenylamino oder Dibenzylamino, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxy, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy, zum Beispiel Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i- oder t-Butoxy, oder Halogen wie Fluorid, Chlorid oder Bromid. Unter geeignete Alkylarylreste fallen solche mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylteil, insbesondere die Benzylgruppe.

Die beschriebenen Ausgangsmonomere werden nach dem erfindungs-  
gemäßen Verfahren übergangsmetallkatalysiert in Gegenwart einer  
Komplexverbindung der allgemeinen Formel (III)



umgesetzt.

40 Die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> stellen C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>-Heteroaryl- oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Arylgruppen dar, die jeweils in ihren beiden ortho-Positionen zu den Iminstickstoffatomen N<sup>a</sup> und N<sup>b</sup>, d.h. ortho-ständig zur kovalenten Bindung zwischen dem Arylrest und dem Iminstickstoff elektronenziehende Reste wie Halogeno, Nitro, Cyano, Sulfonato oder Trihalogenmethyl tragen. Die ortho-Positionen in R<sup>2</sup> bzw. R<sup>4</sup> können mit identischen wie auch mit voneinander verschiedenen elektronenziehenden Resten substituiert sein. Unter den Sulfona-

WO 01/07492

treten kommen insbesondere  $\text{SO}_3\text{R}^6$ ,  $\text{SO}_3\text{Si}(\text{R}^6)_3$  und  $\text{SO}_3^+(\text{HN}(\text{R}^5)_3)^-$  in Frage. Besonders geeignet unter diesen sind jeweils  $\text{SO}_3\text{Me}$ ,  $\text{SO}_3\text{SiMe}_3$  und  $\text{SO}_3^-(\text{HNET}_3)^+$ . Unter den Trihalogenmethylresten sind Trifluor, Trichlor und Tribrommethyl, insbesondere Trifluormethyl besonders geeignet. Besonders geeignete ortho-Substituenten sind Halogenreste wie der Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodrest. Bevorzugt werden Chlor- oder Bromreste als ortho-Substituenten eingesetzt. Des weiteren sind die jeweiligen ortho-Positionen bevorzugt mit identischen Resten besetzt.

10

Die Heteroaryl- bzw. Arylreste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  können neben den ortho-Resten einen oder mehrere weitere Substituenten aufweisen. Als solche Substituenten kommen beispielsweise funktionelle Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA und VIIA

15 des Periodensystems der Elemente in Frage. Geeignet sind beispielsweise geradlinig oder verzweigtes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,

n-, i- oder t-Butyl, partiell oder perhalogeniertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkyl, bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl, wie Trifluor- oder Tri-

20 chlormethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, Triorganosilyl, wie Trimethyl-, Triethyl-, Tri-t-butyl-, Triphenyl- oder t-Butyl-di-phenylsilyl, die Nitro-, Cyano- oder Sulfonatogruppe, Amino,

beispielsweise  $\text{NH}_2$ , Dimethylamino, Di-i-propylamino, Di-n-butyl-amino, Diphenylamino oder Dibenzylamino,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkoxy,

25 bevorzugt  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy oder t-Butoxy, oder Halogen, wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid.

Bevorzugt unter den ortho-substituierten Arylresten sind Phenyl-, Naphthyl- und Anthracenylgruppen, besonders bevorzugt sind

30 Phenyl- und Naphthylgruppen und insbesondere bevorzugt ist die Phenylgruppe. Diese ortho-substituierten Arylreste können jeweils auch in den Positionen, die nicht ortho-ständig sind, mit funktionellen Gruppen auf der Basis der Elemente aus den Gruppen IVA, VA, VIA und VIIA des Periodensystems der Elemente, wie vorgehend

35 beschrieben, substituiert sein. Bevorzugt ist bei einem ortho-substituierten Phenylrest  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  eine zusätzliche Substitution in para-Position, z.B. mit einem Methyl-, t-Butyl-, Chlor- oder Bromrest. Bevorzugte Arylreste  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  sind 2,6-Dibrom-, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom-4-methyl- oder 2,6-Dichlor-4-methyl-

40 phenyl.

Unter den ortho-substituierten  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{16}$ -Heteroarylresten  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls substituierte und unsubstituierte Heteroarylreste zu verstehen,

45 beispielsweise  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{13}$ -Heteroaryl, bevorzugt  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_9$ -Heteroaryl, wie der Pyrrolidyl- (über ein Ringkohlenstoffatom mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder der Pyrrolidgruppe (über

den Pyrrolstickstoff mit dem Iminstickstoff verknüpft) oder der Imidazolyl- (C-N-verknüpft), Imidazolid- (N-N-verknüpft), Benzimidazolyl-, Benzimidazolid-, Pyrazolyl-, Pyrazolid-, Pyridinyl-, Pyrimidinyl-, Chinolyl- oder Isochinolylgruppe. Bevorzugt unter 5 den Heteroarylresten ist die ortho-substituierte Pyrrolidyl- sowie insbesondere die Pyrrolidgruppe. Besonders bevorzugt weist diese Pyrrolidgruppe in den ortho-Position zur Verknüpfungsstelle mit den Iminstickstoffatomen N<sup>a</sup> bzw. N<sup>b</sup> Halogensubstituenten wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod auf. Bevorzugte Heteroarylreste R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> 10 sind 2,5-Dichlorpyrrolid und 2,5-Dibrompyrrolid.

Als Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> in (III) kommen Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, 15 einen Silyl- (Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>), einen Amino- (N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>)), einen Ether- (OR<sup>6</sup>) oder einen Thioetherrest (SR<sup>6</sup>) in Frage. Des weiteren können die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> zusammen mit C<sup>a</sup>, C<sup>b</sup> und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder 20 Heterocyclus bilden. Unter den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, t-Butoxy, Trifluormethyl, Phenyl, Naphthyl, Tollyl, 2-i-Propylphenyl, 2-t-Butylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 4-Methoxyphenyl, Pyridyl oder Benzyl sowie insbesondere 25 Wasserstoff, Methyl, Ethyl, i-Propyl oder t-Butyl bevorzugt. Ligandverbindungen mit diesen Resten finden sich bei K. Vrieze und G. van Koten, Adv. Organomet. Chem., 1982, 21, 151- 239, beschrieben. Unter den cyclischen Systemen, vorzugsweise aus R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, C<sup>a</sup> und C<sup>b</sup>, sind aromatische Systeme, insbesondere Phenanthren- und 30 Camphersysteme bevorzugt (s.a. J. Matei, T. Lixandru, Bul. Inst. Politeh. Isai, 1967, 13, 245). Des weiteren sind als heterocyclische Systeme R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 1,4-Dithiane, wie in WO 98/37110 beschrieben, bevorzugt.

35 Der Rest R<sup>5</sup> stellt bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff dar.

Als Metalle M in (III) kommen alle Elemente der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente, also Eisen, Cobalt, Nickel, 40 Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin in Betracht. Bevorzugt werden Nickel, Rhodium, Palladium oder Platin eingesetzt, wobei Nickel und Palladium sowie insbesondere Palladium besonders bevorzugt sind. Eisen und Cobalt liegen in den Metallverbindungen (III) im allgemeinen zwei- oder dreifach 45 positiv geladen, Palladium, Platin und Nickel zweifach positiv geladen und Rhodium dreifach positiv geladen vor.

WO 01/07492

T und Q stellen in einer Ausführungsform neutrale und/oder mono-anionische monodentate Liganden dar. Als neutrale Liganden kommen Lewis-Basen in Frage, beispielsweise Acetonitril, Benzonitril, Diethylether, Tetrahydrofuran, Amine, Ketone, Phosphane, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Als Lewis-basischer Neutralligand ist ebenfalls Ethen geeignet. Monoanionische Liganden stellen zum Beispiel Carbanionen auf der Basis substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Aryl- oder Acylreste oder Halogenidionen dar.

10

T in (III) bedeutet bevorzugt monoanionische Reste wie Chlorid, Bromid oder Jodid, Methyl, Phenyl, Benzyl oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, das in β-Position zum Metallzentrum M keine Wasserstoffatome aufweist und über eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester- oder eine 15 Nitrilendgruppe verfügt. Besonders bevorzugt als Ligand T sind Chlorid und Bromid als Halogenidreste sowie Methyl als Alkylrest.

Q stellt bevorzugt Ligandreste wie Acetonitril, Benzonitril, Ethen, Triphenylphosphin als monodentate Phosphorverbindung, 20 Acetat, Pyridin als monodentate aromatische Stickstoffverbindung, Propionat oder Butyrat, insbesondere Acetat als geeignetes Carbonylat, einen linearen Alkylether, z.B. einen linearen Di-C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylether wie Diethylether oder Di-i-propylether, bevorzugt Diethylether, einen cyclischen Alkylether wie Tetrahydrofuran 25 oder Dioxan, bevorzugt Tetrahydrofuran, einen linearen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester, z.B. Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder ein Halogenid dar. Im Fall von Nickelkomplexen (III) (M = Ni) ist Q vorzugsweise ein Halogenid, z.B. ein Chlorid, Bromid oder Jodid, 30 insbesondere ein Bromid, im Fall von Palladiumkomplexen (M = Pd) ist Q vorzugsweise Acetonitril, Diethylether oder Ethen.

Des weiteren können die Reste T und Q gemeinsam eine C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, einer linearen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester- oder einer Nitrilendgruppe darstellen. Bevorzugt 35 stellen hierbei T und Q zusammen eine -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OCH<sub>3</sub>)-Einheit dar und bilden auf diese Weise gemeinsam mit M einen sechsgliedrigen Cyclus. Während die endständige Methyleneinheit mit M eine Metall/Kohlenstoffbindung ausbildet, tritt die Carbonylgruppe koordinativ in Wechselwirkung mit M.

Unter den Nickelkomplexen (III) sind Nickeldihalogenid-, vorzugsweise Nickeldichlorid- oder Nickeldibromid-, oder Nickeldimethylkomplexe (p = 0) und unter diesen insbesondere die Nickel dibromokomplexe bevorzugt. In bevorzugten Palladiumkomplexen stellt T 45 einen Alkylrest, insbesondere Methyl, und Q einen neutralen

Lewis-Baseliganden, insbesondere Diethylether, Acetonitril oder Ethen dar.

Unter einem nicht oder schlecht koordinierenden Anion A sind 5 erfundungsgemäß solche Anionen zu verstehen, deren Ladungsdichte am anionischen Zentrum aufgrund elektronegativer Reste vermindert ist und/oder deren Reste das anionische Zentrum sterisch abschirmen. Geeignete Anionen A sind u.a. Antimonate, Sulfate, Sulfonate, Borate, Phosphate oder Perchlorate wie  $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$  10 (Tetrakis(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat),  $B[C_6F_5]_4^-$  oder  $BF_4^-$  sowie  $SbF_6^-$ ,  $AlF_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$  oder Trifluoracetat ( $CF_3SO_3^-$ ). Bevorzugt sind  $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$ ,  $SbF_6^-$  und  $PF_6^-$ . Besonders bevorzugt wird auf Borate, insbesondere  $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$ , zurückgegriffen. Geeignete nicht oder schlecht koordinierende Anionen sowie deren 15 Herstellung werden z.B. bei S.H. Strauss, Chem. Rev. 1993, 93, 927 - 942, sowie bei W. Beck und K. Sünkel, Chem. Rev. 1988, 88, 1405 - 1421, beschrieben.

Bevorzugte Übergangsmetallverbindungen (III) sind beispielsweise 20 Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium(methyl)chlorid, Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium(methyl)chlorid, Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium(methyl)chlorid, Bis-2,3-(2,6-dichlor-4-methylphenylimin)butan-palla- 25 dium(methyl)chlorid, Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat, Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat, 30 Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methyl-phenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat, Bis-2,3-(2,6-dichlor-4-methyl-phenylimin)butan-palladium(methyl)(acetonitril)-hexafluoro-antimonat, Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium(methyl)(diethyl- 35 ether)-hexafluoroantimonat, Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium(methyl)(diethyl-ether)-hexafluoroantimonat, Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium(methyl)(diethylether)-hexafluoroantimonat, 40 Bis-2,3-(2,6-dibromphenylimin)butan-palladium- $\eta^1$ -O-methylcarboxy-propyl-hexafluoroantimonat, Bis-2,3-(2,6-dichlorphenylimin)butan-palladium- $\eta^1$ -O-methylcarboxy-propyl-hexafluoroantimonat, Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palla- 45 dium- $\eta^1$ -O-methylcarboxypropyl-hexafluoroantimonat und Bis-2,3-(2,6-dichlor-4-methylphenylimin)butan-palladium- $\eta^1$ -O-methylcarboxypropyl-hexafluoroantimonat

WO 01/07492

sowie die entsprechenden Nickel-dihalogenidkomplexe, insbesondere  
Nickeldibromidkomplexe der hier genannten Diiminliganden. An-  
stelle von Hexafluoroantimonat als Gegenion A können in bevorzug-  
ten Übergangsmetallverbindungen (III) ebenfalls Tetra-

5 kis-(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat ( $B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$ ) oder  
Hexafluorophosphat ( $PF_6^-$ ) verwendet werden.

- Die Übergangsmetallverbindungen (III) können in den erfindungs-  
gemäßen Verfahren als Einzelverbindung oder in Form einer  
10 Mischung aus mehreren unterschiedlichen Übergangsmetallver-  
bindungen (III) als Katalysator eingesetzt werden.  
Die Übergangsmetallverbindungen (III) weisen als ein wesentliches  
Strukturelement einen zweizähnigen Bisimin-chelatliganden auf (in  
Formel (III) dasjenige Strukturelement, das man unter Weglassung  
15 der Komponenten M, T, Q und A erhält). Diese zweizähnigen Ligand-  
en können z.B. aus Glyoxal oder Diacetyl durch Umsetzung mit  
primären Aminen wie 2,6-Dibromanilin, 2,6-Dichloranilin,  
2,6-Dibrom-4-methylphenylamin oder 2,6-Dichlor-4-methylphenylamin  
erhalten werden (s.a. C. van Koten und K. Vrieze, Adv. Organomet.  
20 Chem. 1982, Vol. 21, 152-234, Academic Press, New York).

Die Übergangsmetallverbindungen, in denen  $p = 1, 2$  oder  $3$  bedeu-  
tet, sind z.B. aus solchen Komplexen zugänglich, in denen Q für  
ein Halogenid, insbesondere ein Chlorid, und T für Methyl stehen.  
25 In der Regel behandelt man diese Komplexe in Gegenwart von Aceto-  
nitril, Benzonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexa-  
methylphosphorsäuretriamid oder einem linearen oder cyclischen  
Ether wie Diethylether mit einem Alkali- oder Silbersalz ( $M^1)^+A^-$   
mit A in der bezeichneten Bedeutung eines nicht- oder schlecht  
30 koordinierenden Anions und  $M^1$  z.B. in der Bedeutung  
eines Natrium-, Kalium-, Lithium-, Caesium- oder Silberkations,  
also z.B. Natrium-(tetra(3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat)  
oder Silberhexafluoroantimonat. Beispielhaft sei auf die bei  
Mecking et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 888 - 899 beschrie-  
35 bene Herstellung von Verbindungen gemäß Formel (III) verwiesen.

Die Ausgangsverbindung, in der Q ein Halogenid darstellt, kann  
durch Behandlung eines entsprechenden Cyclooctadienkomplexes mit  
einem zweizähnigen Bisimin-chelatliganden in einem nicht-koordi-  
40nierenden Lösungsmittel wie Dichlormethan erhalten werden. Derar-  
tige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und  
beispielsweise bei Johnson et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117,  
6414 und J.H. Groen et al., Organometallics, 1997, 17, 68 be-  
schrieben. Für die Herstellung der Cyclooctadienkomplexe sei z.B.  
45 auf H. Tom Dieck et al., Z. Naturforschung, 1981, 36b, 823 und  
D. Drew und J.R. Doyle, Inorganic Synthesis, 1990, 28, 348 sowie  
auf die deutsche Patentanmeldung 19730867.8 verwiesen. Die Über-

gangsmetallkomplexe (III) können ebenfalls ausgehend von Verbindungen wie (TMEDA) $MMe_2$  (TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylenediamin; Me = Methyl) erhalten werden. Die (TMEDA)-Komplexe sind zum Beispiel nach einer Vorschrift von de Graaf et al., Rec. 5 Trav. Chim. Pay-Bas, 1988, 107, 299 aus den entsprechenden Dichloridkomplexen zugänglich.

Des weiteren können die Übergangsmetallkomplexe (III) ausgehend von Lewis-Base-Adukten der Metallsalze wie

- 10 Palladium(II)bis(acetonitril)chlorid durch Behandlung mit einem zweizähnigen Bisiminchelatliganden erhalten werden (s.a. G. K. Anderson, M. Lin, Inorg. Synth. 1990, 28, 61 sowie R. R. Thomas, A. Sen, Inorg. Synth. 1990, 28, 63). Die resultierenden Halogenmetalldiiminkomplexe können mittels alkylierender Reagenzien wie 15 Zinntetramethyl ( $SnMe_4$ ) (s.a. EP-A 0 380 162) in die entsprechenden Monoalkylderivate überführt werden.

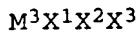
Ausgangspunkt für die Herstellung der Übergangsmetallkomplexe (III) sind geeignete Metallsalze wie Cobalt(II)chlorid,

- 20 Cobalt(II)bromid, Eisen(III)chlorid sowie insbesondere Nickel(II)chlorid, Rhodium(III)chlorid, Palladium(II)bromid, Palladium(II)chlorid oder Platin(II)chlorid. Besonders bevorzugt sind Nickel(II)bromid und Palladium(II)chlorid. Diese Metallsalze sowie deren Herstellung sind im allgemeinen literaturbekannt und 25 häufig kommerziell erhältlich.

In einer weiteren Ausführungsform kann neben der Übergangsmetallverbindung (III) ein Cokatalysator mitverwendet werden. Geeignete Cokatalysatoren umfassen starke neutrale Lewis-Säuren, ionische 30 Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke neutrale Lewis-Säuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel

35



IVa

bevorzugt, in der

40  $M^2$  ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B bedeutet und

45  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehr-

WO 01/07492

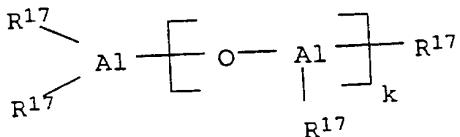
fach substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, z.B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, vorzugsweise C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, z.B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z.B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z.B. Benzyl oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen.

10

Besonders bevorzugt unter den Resten X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> sind solche, die über Halogensubstituenten verfügen. Vorzugsweise ist Pentafluorphenyl zu nennen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IVa), in denen X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> und X<sup>3</sup> identisch sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

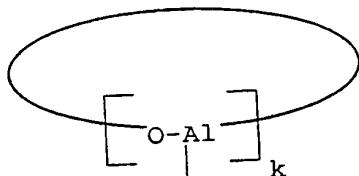
Als starke neutrale Lewis-Säure wird unter den Cokatalysatoren des weiteren bevorzugt auf Alumoxanverbindungen zurückgegriffen. Als Alumoxanverbindungen kommen grundsätzlich solche Verbindungen in Betracht, die über eine Al-C-Bindung verfügen. Besonders geeignet als Cokatalysatoren sind offenkettige und/oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel (IVb) oder (IVc)

25



(IVb),

30



(IVc)

35

in denen

R¹⁷ unabhängig voneinander eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe, und k für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 0 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.

5

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch 10 mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen, wie Triisobutylaluminium oder Triethylaluminium vorliegen. Bevorzugt wird Methylalumoxan (MAO), insbesondere in Form einer Lösung in Toluol eingesetzt. Die Herstellung von Methylalumoxan findet sich z.B. in der EP-A 284 708 detailliert beschrieben.

15

Weiterhin können als Cokatalysatoren Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Amidoalumininoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoalumininoxanhydrochloride, wie in der EP-A 0 633 264 beschrieben, Siloxyalumininoxane, wie in der 20 EP-A 0 621 279 beschrieben, oder Alumoxan-Mischungen eingesetzt werden.

Die beschriebenen Alumoxane werden entweder als solche oder in Form einer Lösung oder Suspension, beispielsweise in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Xylool, oder deren Gemischen eingesetzt.

Geeignete ionische Verbindungen mit Lewis-sauren Kationen fallen unter die allgemeine Formel

30

$$G^{1+} \cdot (T \cdot X^4 \cdot X^5 \cdot X^6 \cdot X^7)_1^- \quad (\text{IIId}),$$

in der

35 G ein Element der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, insbesondere Lithium oder Natrium, oder ein Silber-, Carbonium-, Oxonium-, Ammonium-, Sulfonium- 40 oder 1,1'-Dimethylferrocenylkation,

45

T ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere Bor, Aluminium oder Gallium, vorzugsweise Bor,

X<sup>4</sup> bis X<sup>7</sup>

unabhängig voneinander für Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis

WO 01/07492

C<sub>8</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl oder n-Hexyl, ein- oder mehrfach substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, z.B. mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, vorzugsweise C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl, z.B. Phenyl, das auch ein- oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise mit Halogenatomen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, z.B. Pentafluorphenyl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, z.B. Benzyl, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxy, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy oder i-Propoxy, oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryloxy, bevorzugt C<sub>6</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryloxy, z.B. Phenoxy, stehen, und

15

1 oder 2 bedeutet.

1

Bevorzugt stellt das Anion (T X<sup>4</sup> X<sup>5</sup> X<sup>6</sup> X<sup>7</sup>)<sup>-</sup> in einer Verbindung der allgemeinen Formel (IVd) ein nicht koordinierendes Gegenion dar. Hervorzuheben sind z.B. Borverbindungen, wie sie in der WO 91/09882, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, genannt werden. Besonders geeignete Kationen G gehen zurück auf das Natrium- oder Triphenylmethylkation sowie auf Tetraalkylammoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylammonium, oder Tetraalkylphosphoniumkationen, wie Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Tetra-n-butylphosphonium. Bevorzugte Verbindungen (IVd) sind beispielsweise Natrium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Natrium-tetrakis[bis(trifluoromethyl)phenyl]borat.

30

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, genannt. Bevorzugt als Kation ist z.B. N,N-Dimethylanilinium.

35

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Co-katalysatoren eingesetzt werden.

Besonders geeignet für Komplexverbindungen (III) mit M = Ni sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen als Co-katalysatoren.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, insbesondere wenn in Gegenwart der funktionalisierten Comonomere (II) polymerisiert wird, 45 in geringen Mengen Radikalinhibitoren zuzusetzen. Als Radikalinhibitoren kommen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen abgeschirmte aromatische Monohydroxyverbindungen, bevorzugt Phenole,

die vicinal zur OH-Gruppe über mindestens eine sterisch anspruchsvolle Gruppe verfügen, in Betracht. Diese Radikalinhibitoren werden beispielsweise in der DE-A 27 02 661 (= US 4,360,617) beschrieben.

5

Geeignete phenolische Verbindungen sind den Verbindungsklassen der Alkylphenole, Hydroxyphenolpropionate, Aminophenole, Bisphenole oder Alkylidienbisphenole zu entnehmen. Eine weitere Gruppe geeigneter Phenole leitet sich von substituierten Benzoe-10 carbonsäuren ab, insbesondere von substituierten Benzoepropionsäuren.

Exemplarisch für die Verbindungsklasse der sterisch gehinderten Phenole seien genannt Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenol (BHT),  
15 4-Methoxymethyl-2,6-di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoësäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A),  
20 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat), Octadecyl-3-(3,5-bis(tert-butyl)-4-hydroxyphenyl)-propionat, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyldimethylamin, 2,6,6-Trioxy-1-phosphabicyclo-(2.2.2)oct-4-yl-methyl-3,5-di-25 tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäureester und N,N'-Hexamethylen-bis-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrozimtsäureamid. Unter den genannten sterisch gehinderten Phenolen sind Bis(2,6-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-alkyl)-4-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-alkyl)phenole, insbesondere Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenol und Bis(2,6-methyl)-4-methylphenol bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Bis(2,6-tert-butyl)-4-methylphenol.  
30

45

Daneben können anstelle der sterisch gehinderten Phenole oder auch als Zusatz zu diesen als Radikalinhibitoren Tetraalkyl-35 piperidin-N-oxylradikale eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (4-Oxo-TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,5,5-Tetra-methyl-1-pyrrolidinyloxy, 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-pyrroli-40 dinyloxy oder Di-tert-butylnitroxid.  
2,6-Diphenyl-2,6-dimethyl-1-piperidinyloxy sowie 2,5-Diphenyl-2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyloxy können ebenfalls eingesetzt werden. Mischungen verschiedener N-Oxyl-Radikale sind selbstverständlich auch möglich.

45

WO 01/07492

Die beschriebenen Radikalinhibitory können entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten inerten Lösungsmittel, z.B. Toluol oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff wie Dichlormethan oder Chloroform, zugegeben werden.

5

In der Regel reichen bereits Mengen an einer mit sterisch anspruchsvollen Gruppen abgeschirmten aromatischen Monohydroxyverbindung oder einer mit sterisch anspruchsvollen Gruppen abgeschirmten N-Oxyl-Radikalverbindung kleiner 200, kleiner 100 oder sogar kleiner 20 ppm aus, bezogen auf die Ausgangsmenge an funktionalisierten olefinisch ungesättigten Monomeren, um einen einwandfreien Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens zu gewährleisten. Dieses gelingt ebenfalls mit Mengen kleiner 10, 5 und sogar 2 ppm. Andererseits sind auch Konzentrationen an Radikal-inhibitor zulässig, die die Konzentration der Übergangsmetall-verbindung im Reaktionsgemisch um das doppelte, dreifache oder auch vierfache übersteigen.

Die Herstellung der (Co)polymere gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in einem aliphatischen oder aromatischen aprotischen Lösungsmittel, z.B. in Heptan, i-Butan, Toluol oder Benzol, ebenso wie in einem polaren aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete polare aprotische Lösungsmittel sind z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol, lineare oder cyclische Ether wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, des weiteren Aceton, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder Acetonitril. Selbstverständlich können auch beliebige, vorzugsweise homogene Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Chlorbenzol und Acetonitril sowie deren Mischungen.

Die Lösungsmittelmenge wird üblicherweise so bestimmt, daß die Ausgangsverbindungen zu Beginn der Reaktion in gelöster Form vorliegen. Das Übergangsmetallkatalysierte Polymerisationsverfahren kann auch in Masse oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bei der Polymerisation in der Gasphase können die Übergangsmetall-verbindungen (III) auch in geträgerter Form eingesetzt werden. Als Trägermaterialien kommen anorganische wie organische Materialien in Frage. Geeignete anorganische Trägermaterialien sind zum Beispiel Silicagel, Aluminium-, Magnesium-, Titan-, Zirkonium-, Bor-, Calcium- oder Zinkoxide, Alumosilikate, Polysiloxane, Talcum, Schichtsilikate, Zeolithe oder Metallhalogenide wie  $MgCl_2$ . Organische Trägermaterialien gehen beispielsweise auf Präpolymere von Olefin(co)polymeren, wie sie z.B. mit den erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, zurück. Geeignete Trägerungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und finden sich u.a. für geträgerte

Ziegler-Natta-Katalysatoren in Makromol. Chem. Phys. 1994, 195, 3347, Macromol. Rapid Commun. 1994, 15, 139-143 und Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143-1170) sowie für geträgerte Metallocenkatalysatoren in der EP-A-0 308 177 sowie in US 4,897,455, 5 US 4,912,075 und US 5,240,894 beschrieben.

Üblicherweise wird die Copolymerisation bei Temperaturen im Bereich von -40 bis 160°C, bevorzugt im Bereich von -20 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 80°C durchgeführt. Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen zwischen 1 bis 2 Stunden und mehreren Tagen. Gasförmige Reaktionskomponenten wie Ethen werden auf das Reaktionsgemisch aufgepreßt.

15 Die Copolymerisation findet im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 200 bar, bevorzugt von 0,5 bis 100 bar und besonders bevorzugt von 1 bis 80 bar statt.

Die Konzentration an Übergangsmetallverbindung (III) wird im 20 allgemeinen auf Werte im Bereich von  $10^{-6}$  bis 0,1, bevorzugt im Bereich von  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  und besonders bevorzugt im Bereich von  $5 \times 10^{-5}$  bis  $5 \times 10^{-2}$  mol/l eingestellt.

Die Ausgangskonzentration an unpolarem Olefin (I) liegt im allgemeinen im Bereich von  $10^{-3}$  bis 10 mol/l, bevorzugt im Bereich von 25  $10^{-2}$  bis 5 mol/l. Die Ausgangskonzentration an mit einer funktionalen Gruppe substituierten α-Olefin (II) liegt in der Regel im Bereich von  $10^{-5}$  bis 8 mol/l, bevorzugt von  $10^{-3}$  bis 7 und besonders bevorzugt von  $10^{-1}$  bis 6,8 mol/l.

30 Das molare Verhältnis von funktionalisiertem zu unpolarem Monomer in der Ausgangsmischung liegt üblicherweise im Bereich von  $10^{-3} : 1$  bis  $1000 : 1$ , bevorzugt im Bereich von  $10^{-1} : 1$  bis  $100 : 1$ , besonders bevorzugt von  $0,1 : 1$  bis  $20 : 1$ .

35 Das molare Ausgangsverhältnis von Radikalinhibitoren zu funktionalisiertem Monomer (II) bewegt sich im allgemeinen im Bereich von  $10^{-8} : 1$  bis  $10^{-1} : 1$ , bevorzugt von  $10^{-7} : 1$  bis  $10^{-2} : 1$  und besonders bevorzugt von  $5 \times 10^{-7} : 1$  bis  $10^{-4} : 1$ .

40 Die Polymerisation kann durch Zugabe eines Desaktivierungsreagens wie Triphenylphosphin oder durch Zugabe eines niedermolekularen Alkohols wie Methanol oder Ethanol abgebrochen werden.

45

WO 01/07492

Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen (Co)polymere weisen Molekulargewichtsverteilungen  $M_w/M_n$  im Bereich von 1,1 bis 2,5, bevorzugt von 1,1 bis 1,8 auf, sowie Glasübergangstemperaturwerte von regelmäßig  $\leq -40^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $\leq -50^\circ\text{C}$  und regelmäßig 5  $\leq -20^\circ\text{C}$  im Fall der Nickelübergangsmetallverbindungen (III).

Die Anzahl der Alkylverzweigungen pro 1000 C-Atome liegt bei den erhaltenen (Co)polymeren üblicherweise oberhalb von 100, wenn z.B. M = Pd in (III). Mit Übergangsmetallverbindungen (III), in denen M = Ni ist, werden dagegen (Co)polymere, zum Beispiel Polyethylene, mit einem sehr hohen Grad an Linearität erhalten.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Homo- und Copolymeren aus Monomeren (I) sowie Copolymeren aus den Monomeren (I) und (II) erhalten. Das Verfahren lässt sich sowohl kontinuierlich wie auch diskontinuierlich durchführen.

Die Übergangsmetallverbindungen (III) zeichnen sich durch hohe Aktivitäten aus, weisen zudem auch bei längerer Polymerisationsdauer keine Aktivitätseinbußen auf und gewährleisten auf diese Weise hohe Produktivitäten.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen erläutert.

25

#### Beispiele

Die Gelpermeationschromatographie wurde an einem Gerät der Firma Waters (Styragel) mit Tetrahydrofuran als Eluens gegen einen Polystyrolstandard durchgeführt. Die Detektion erfolgte über die Bestimmung der Brechungsindizes.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker (ARX 300) mit  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  als Lösungsmittel aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Bruker (ARX 300) mit  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  als Lösungsmittel aufgenommen.

Die DSC-Spektren wurden an einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Series 7) bei einer Heizrate von 20 K/min aufgenommen.

40

Die Polymerisationsreaktionen wurden in Anlehnung an die bei Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Alle Arbeiten mit metallorganischen Reagenzien wurden unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt (Stickstoff). Dichlormethan wurde über Calciumhydrid

unter Rückfluß gehalten und vor jeder Polymerisationsreaktion frisch destilliert.

Glycidylacrylat wurde von der Firma Polysciences Inc. bezogen und 5 vor der Zugabe zum Reaktionsgemisch destilliert.

Natrium-tetra (3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl)borat) wurde von der Firma Fluka bezogen.

10 A. Herstellung der Übergangsmetallverbindung (III)

1. Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-palladium-dichlorid (Katalysator A)):  
Bis-acetonitril-palladium-dichlorid (351 mg) und  
15 Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan (780 mg) wurden 2 d in Dichlormethan (10 ml) bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der feste Rückstand viermal mit Diethylether (je 10 ml) gewaschen. Im Hochvakuum wurde der Komplex von letzten Lösungsmittelresten befreit.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.46$  (4H, s); 2.35 (6H, s); 2.15 (6H, s).
2. Bis-2,3-(2,6-dibromo-4-methylphenylimin)-butan-palladium(methyl)chlorid (Katalysator B)):  
25 Zu einer Suspension des nach A. 1.) erhaltenen Feststoffs (1,34 mmol) in Dichlormethan (10 ml) gab man bei  $-35^\circ\text{C}$  Zinn-tetramethyl (0,22 ml). Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur gebracht und durch Anlegen von Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit. Der resultierende Feststoff wurde viermal mit Diethylether (je 10 ml) gewaschen.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  
30  $\delta = 7.49$  (2H, 2s); 7.44 (2 H, s); 2.37 (3H, s); 2.34 (3H, s); 2.09 (3H, s); 2.01 (3H, s); 0.57 (3H, s).
3. Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenyl-imin)butan-palladium(methyl) (acetonitril)-hexafluorantimonat (Katalysator C)):  
35 Die gemäß A. 1.) erhaltene Verbindung (1,34 mmol) und  $\text{AgSbF}_6$  (1,34 mmol) wurden zwei Stunden bei Raumtemperatur in Acetonitril (10 ml) gerührt. Gebildetes Silberchlorid wurde abfiltriert und die erhaltene Lösung in kalten Diethylether (100 ml) gegeben. Diethylether wurde vom ausgefallenen Feststoff abdenkantiert und im Hochvakuum von letzten Lösungsmittelresten befreit.
4. Bi-2,3-(2,6-diisopropylphenylimin)butan-palladium(methyl) (acetonitril)-hexafluoroantimonat (Katalysator D)):

WO 01/07492

Diese Verbindung wurde gemäß der Vorschrift von Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc., 1396, 118, 267-268 synthetisiert und diente als Vergleichssubstanz.

5 5. Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan-nickeldibromid  
(Katalysator E)):

1,2-Dimethoxyethan-nickeldibromid (77 mg) wurde unter Stickstoff-  
atmosphäre in Dichlormethan (15 ml) suspendiert und mit einer  
Lösung von Bis-2,3-(2,6-dibrom-4-methylphenylimin)butan (174 mg)  
10 in Dichlormethan (10 ml) versetzt. Die Mischung wurde 20 h bei  
Raumtemperatur gerührt. Flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum  
entfernt und der orangegelbe Rückstand mehrfach mit n-Pentan  
gewaschen. Letzte Lösungsmittelreste wurden im Hochvakuum ent-  
fernt.

15

6. Bis-2,3-(2,6-diisopropyl-phenylimin)butan-nickeldibromid  
(Katalysator F)):

20 Katalysator F) wurde analog Katalysator E) hergestellt mit  
dem Unterschied, daß als bidentater Chelatligand  
Bis-2,3-(2,6-diisopropylphenylimin)butan verwendet wurde.

B. Polymerisationsreaktionen

25 In einen mit einem Thermostaten verbundenen und mit Inertgas  
gespülten Autoklaven gab man Dichlormethan (bei Verwendung  
der Katalysatoren A) - D)) bzw. eine 30%-ige Lösung von  
Methylalumoxan (MAO) in Toluol (bei Verwendung der  
Katalysatoren E) und F)). Das Reaktionsmedium wurde mit  
30 Ethengas gesättigt sowie Reaktionstemperatur und -druck ein-  
gestellt. Man gab den Katalysator in gelöster Form zum Reak-  
tionsgemisch und hielt über die angegebene Reaktionszeit den  
Druck und die Temperatur konstant. Die Polymerisation wurde  
durch Zugabe von Ethanol abgebrochen, abgekühlt und der Auto-  
40 klav entspannt. Die aufkonzentrierte Lösung wurde mit Metha-  
nol/HCl (im Überschuß) versetzt. Das gebildete Polymer schied  
sich in Form eines hochviskosen Öls bzw. in Form eines feinen  
Pulvers ab und konnte mittels Abdekantieren bzw. Filtrieren  
gewonnen werden. Das erhaltene Polymer wurde mehrere Male mit  
Ethanol gewaschen. Letzte Lösungsmittelreste wurden im Hoch-  
vakuum entfernt.

Nähtere Angaben zu den eingesetzten Mengen, den Reaktions-  
bedingungen sowie den Produktparametern sind den nachfolgen-  
den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tabelle 1: Polymerisationsreaktionen

Versuch a), b)	Katalysator c)	Lösungsmittel d)	P <sub>Ethen</sub> [bar]	Reak- tions- zeit [h]	Aktivität [kgpolymer/ (mol (M) x h x bar)]
1	B (7, 4)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (10)	10	1	7, 5
2	B (7, 4)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (10)	15	1	7, 5
3	B (8, 1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1000)	6	20	6, 4
4	C (8, 1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1000)	6	20	8, 5
5	C (8, 1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1000)	6	20	2, 1
6e)	D (8, 1)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1000)	6	20	1, 1
7	E (1, 2)	Toluol (1000)	6	2	196
8e)	F (1, 2)	Toluol (1000)	6	2	52

- a) Die Versuche 1 und 2 wurden bei einer Reaktionstemperatur von 50°C, die Versuche 3 bis 6 bei 35°C und die Versuche 7 und 8 bei 40 °C durchgeführt.
- b) Bei den Versuchen 5 und 6 wurde vor dem Druckaufbau mit Ethen Glycidylacrylat als Comonomer (30 ml) zum Reaktionsgemisch gegeben.
- c) Bei den Versuchen 1 bis 3 wurde NaB[Ph(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> als Cokatalysator in äquimolarer Menge, bezogen auf die eingesetzte Menge an Katalysator, zugesetzt. Bei den Versuchen 7 und 8 wurde Methylalumoxan (MAO) als 30%-ige Lösung in Toluol als Cokatalysator zugesetzt (Al:Ni-Verhältnis = 1000:1).
- d) Die Versuche 1 und 2 wurden in einem 100 ml Autoklav, die Versuche 3 bis 8 in einem 2000 ml Autoklav durchgeführt.
- e) Vergleichsversuch.

Tabelle 2: Analytik der Polymerproben

Probe aus Versuch	$M_n$ a) [g/mol]	$M_w/M_n$ a)	$T_g$ b) [°C]	$T_m$ b) [°C]	$\Delta H$ b) [J/g]	Alkyl-Verzweigungen			
						Me	Et	Pr	Bu
3 d)	1552	1,44	-87	-55,6	4,3	-	-	-	-
4	1183	1,45	-94	-52,6	4,4	39	35	6	15
5	4925	1,65	-91	-50,3	4,8	39	33	7	16
6 e)	34810	2,69	-65	-33	6,4	36	22	13	12
7 d)	n.b.	n.b.	-20	32,9 / 133	-	-	-	-	-
8 e)	n.b.	n.b.	-50	1-20 (breit)	32 114,5	62,2	2,4	2,2	-
									2,2
									8,1

a) bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie;

b) bestimmt mittels DSC;

c) bestimmt mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie;

d) die Alkylverzweigungen wurden nicht bestimmt;

e) Vergleichsversuch.

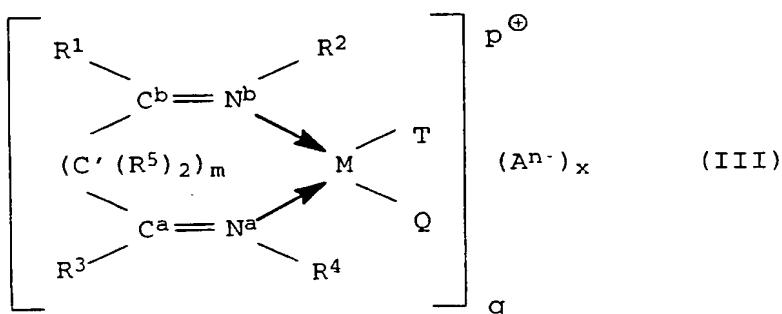
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Co)polymeren aus unpolaren  
 5 olefinischen Monomeren (I) und ggf.  $\alpha$ -Olefinen (II), die über  
 eine funktionelle Gruppe verfügen, dadurch gekennzeichnet,  
 daß man das oder die Ausgangsmonomeren in Gegenwart einer  
 oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen (III) der allge-  
 meinen Formel

10

15

20



R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cyclo-  
 25 alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-  
 Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,  
 Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> oder R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> bilden ge-  
 meinsam mit C<sup>a</sup>, C<sup>b</sup> und gegebenenfalls C' einen fünf-,  
 sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder  
 30 aromatischen, substituierten oder unsubstituierten  
 Carbo- oder Heterocyclus,

R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>-Hetero-Aryl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl mit  
 35 Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalo-  
 genmethylsubstituenten in den beiden ortho-Positionen  
 zu N<sup>a</sup> und N<sup>b</sup>,

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder  
 40 Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis  
 14 C-Atomen im Arylteil,

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit  
 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im  
 Arylteil,

45

m 0 oder 1,

WO 01/07492

M ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,

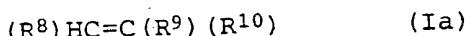
T, Q neutral oder monoanionische monodentate Liganden oder  
5 T und Q bilden zusammen eine C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Alkyleneinheit mit einer Methylketon-, linearen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester- oder Nitrilendgruppe,

A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion und  
10 x, p 0, 1, 2 oder 3

q, n 1, 2 oder 3

15 sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Cokatalysators koordinativ polymerisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als unpolare olefinische Monomere (I) Verbindungen der  
20 allgemeinen Formel (Ia)

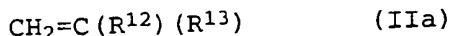


25 verwendet, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und bis 14 C-Atomen im Aryl-  
30 teil oder Si(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub> mit

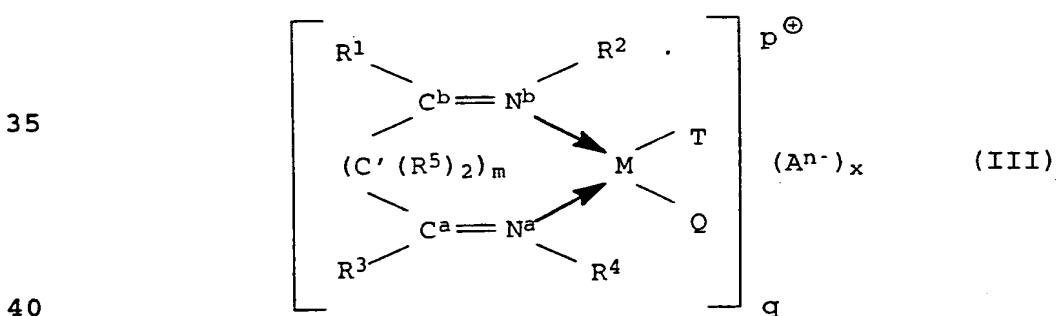
R<sup>11</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil oder R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> oder R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup>  
35 bilden zusammen mit der C=C-Doppelbindung einen Carbocyclus.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als α-Olefine (II), die über eine funktionelle Gruppe verfügen, Verbindungen der allgemeinen Formel  
40



45 einsetzt, in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- R<sup>12</sup> Wasserstoff, CN, CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, Pyrrolidonyl, Carbazolyl,  
 5 R<sup>13</sup> CN, C(O)R<sup>14</sup>, C(O)OR<sup>14</sup>, C(O)N(R<sup>14</sup>(R<sup>15</sup>), CH<sub>2</sub>Si(OR<sup>16</sup>)<sub>3</sub>, C(O)-O-C(O)R<sup>14</sup>, O-C<sub>1</sub>- bis -O-C<sub>10</sub>-Alkyl, O-C<sub>6</sub>- bis -O-C<sub>16</sub>-Aryl mit  
 10 R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil, eine Epoxygruppe enthaltende C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine mit einer Epoxygruppe substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Arylgruppe oder Si(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub> und  
 15 R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil.  
 20 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als α-Olefine (II) (Meth)acrylsäure, die Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril oder deren Mischungen verwendet.  
 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von Radikalinitiatoren durchführt.  
 30 6. Übergangsmetallverbindung der allgemeinen Formel



in der die Substituenten und Indizes die folgende Bedeutung haben:

- 45 R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

WO 01/07492

Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>, N(R<sup>6</sup>)(R<sup>7</sup>), OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> oder R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> bilden gemeinsam mit C<sup>a</sup>, C<sup>b</sup> und gegebenenfalls C' einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aliphatischen oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Carbo- oder Heterocyclus,

5

R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>-Heteroaryl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl mit Halogeno-, Nitro-, Cyano-, Sulfonato- oder Trihalogenmethylysubstituenten in den beiden ortho-Positionen zu N<sup>a</sup> und N<sup>b</sup>,

10

R<sup>5</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

15

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkyl- und 6 bis 14 C-Atomen im Arylteil,

20

m 0 oder 1,

M ein Metall der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente,

25

T, Q neutral oder monoanionische monodentate Liganden oder T und Q bilden zusammen eine C<sub>2</sub>- oder C<sub>3</sub>-Alkylenenheit mit einer Methylketon-, linearen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester- oder Nitrilendgruppe,

30

A ein nicht oder schlecht koordinierendes Anion und

x, p 0, 1, 2 oder 3

q, n 1, 2 oder 3

35

7. Übergangsmetallverbindung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander 2,6-Dibrom-, 2,6-Dichlor-, 2,6-Dibrom-4-methyl-, 2,6-Dichlor-4-methylphenyl oder 2,6-Dibrom- oder 2,6-Dichlorpyrrolid bedeuten und daß R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> Methyl, M Palladium oder Nickel und das Anion A B[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup> bedeuten.

40

8. Katalysatorsystem für die (Co)polymerisation von unpolaren olefinischen Monomeren und gegebenenfalls von  $\alpha$ -Olefinen, die über eine funktionelle Gruppe verfügen, enthaltend als wesentliche Bestandteile eine Übergangsmetallverbindung gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 und als Cokatalysator eine starke

45

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7	C08F10/00	C08F220/18	C08F220/02	C08F4/70	C07F15/00
	C07F15/02	C07F15/04	C07F15/06		

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MCLAIR S J ET AL: "ADDITION POLYMERIZATION OF CYCLOPENTENE WITH NICKEL AND PALLADIUM CATALYSTS" MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, vol. 31, no. 19, 22 September 1998 (1998-09-22), pages 6705-6707, XP000778178 ISSN: 0024-9297	1,2,6,8, 10
Y	Combination 6  -----  -/-	3,4,9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2000

Date of mailing of the international search report

22/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rodriguez, L

WO 01/07492

neutrale Lewis-Säure, eine ionische Verbindung mit einem Lewis-sauren Kation oder eine ionische Verbindung mit einer Brönsted-Säure als Kation.

5 9. Katalysatorsystem nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysator  $\text{NaB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$  verwendet.

10. Verwendung der Übergangsmetallverbindung gemäß den Ansprüchen 6 oder 7 oder des Katalysatorsystems gemäß den Ansprüchen 8 oder 9 für die (Co)polymerisation von Olefinen.  
10

15

20

25

30

35

40

45

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>MECKING, JOHNSON, WANG, BROOKHART:      "Mechanistic Studies of the      Palladium-Catalyzed Copolymerization of      Ethylene and alpha-Olefins with Methyl      Acrylate"      J. AM. CHEM. SOC.,      vol. 120, 27 January 1998 (1998-01-27),      pages 888-899, XP002151753      cited in the application      page 889      table 2</p> <hr/>	3,4,9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06560

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		C08F220/02	C08F4/70	C07F15/00
IPK 7	C08F10/00	C08F220/18		
	C07F15/02	C07F15/04	C07F15/06	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MCLAIN S J ET AL: "ADDITION POLYMERIZATION OF CYCLOPENTENE WITH NICKEL AND PALLADIUM CATALYSTS" MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, Bd. 31, Nr. 19, 22. September 1998 (1998-09-22), Seiten 6705-6707, XP000778178 ISSN: 0024-9297 Verbindung 6	1,2,6,8, 10
Y	— —/—	3,4,9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. November 2000

22/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rodriguez, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>MECKING, JOHNSON, WANG, BROOKHART:            "Mechanistic Studies of the            Palladium-Catalyzed Copolymerization of            Ethylene and alpha-Olefins with Methyl            Acrylate"            J. AM. CHEM. SOC.,            Bd. 120, 27. Januar 1998 (1998-01-27),            Seiten 888-899, XP002151753            in der Anmeldung erwähnt            Seite 889            Tabelle 2</p> <hr/>	3,4,9

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**